

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-50922

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/38				
4/02	D			
4/62	Z			
4/66	A			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 18 頁)

(21)出願番号	特願平7-128139	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成7年(1995)5月26日	(72)発明者	川上 総一郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-116717	(72)発明者	三品 伸也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(32)優先日	平6(1994)5月30日	(72)発明者	小林 直哉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 丸島 儀一

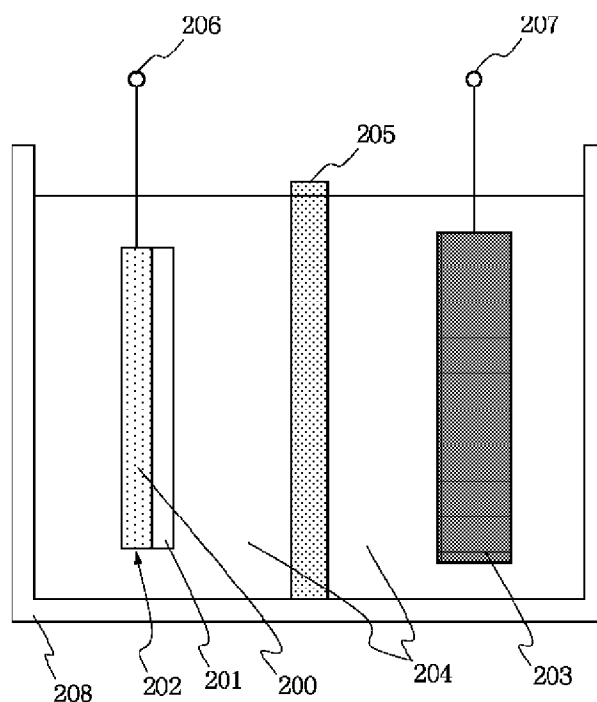
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用電極及び該電極を有するリチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 充放電サイクル寿命を伸ばし、高容量・高エネルギー密度を達成する。

【構成】 少なくともリチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素を構成要素として有し、リチウムと合金を作らない金属部分200から出力端子206が引き出されている電池用電極及びそれを負極200に用いたリチウム二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極、セパレーター、正極、電解質あるいは電解液を少なくとも有するリチウム二次電池において、負極が少なくともリチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素を構成要素として有し、リチウムと合金を作らない金属部分から負極側の出力端子が引き出されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記負極の電解液と接し正極と対向する表面、及び出力端子につながる部分で、リチウムと合金を作らない金属元素の含有率が高いことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記負極が粉体状のリチウムと合金を作る金属元素を含有する部材を、結着剤で、リチウムと合金を作る金属の集電部材に結着させていることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記負極が、少なくともリチウムと合金を作る金属と、リチウムと合金を作らない金属の、合金から構成されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材が、エッチング速度が異なり選択的にエッチング可能な二種以上の金属の合金から成ることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記負極中の、リチウムと合金を作る金属元素、あるいはリチウムと合金を作らない金属元素の少なくともいずれか1方を選択的にエッチングして比表面積を高められた負極を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記電解液と接し正極と対向する負極表面の導電体部の粗さの（最大山から最深谷までの）最大高さ $R_{max}$ の $1/2$ と中心線平均粗さ $R_a$ との差が、負極表面正極表面間の距離の $1/10$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記負極表面の導電体部の粗さに関して、中心線平均粗さを $R_a$ 、測定長を $L$ 、測定長 $L$ 当たりの山の数を $n$ とする時、 $1 + (4nR_a/L)$ が $1.05$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記負極の集電部に、室温での伸び率がリチウムと合金を作る金属より高い導電体層を設けたことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記リチウムと合金を作る金属元素がアルミニウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、シリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛、インジウム、亜鉛から選択され

る一種以上の元素であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 前記リチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部材がニッケル、チタン、銅、銀、金、白金、鉄、コバルト、クロム、タングステン、モリブデン、から選択される一種以上の部材であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 前記負極の集電部に配置した伸び率の高い導電体層が、スズ、スズービスマス合金、スズー鉛合金、亜鉛ーアルミニウム合金、銅ー亜鉛合金、カドミウムー亜鉛合金、導電体微粉を有機高分子材で結着させる導電性インク、から選択される一種以上の導電体から構成されていることを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 前記負極集電部の伸び率の高い導電体層に用いる導電性インク中の有機高分子が、電解液と反応しないフッ素樹脂、ポリオレフィン、シリコン樹脂、高度に架橋する高分子であることを特徴とする請求項12に記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 前記正極を構成する正極活物質がリチウム元素を含有していることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 前記負極表面が、電解液に溶解しない、リチウムイオンを透過できるが充電で析出したリチウム金属は透過しない絶縁体膜または半導体膜で被覆されていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 少なくともリチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素を構成要素として有し、リチウムと合金を作らない金属部分から出力端子が引き出されていることを特徴とする電池用電極。

【請求項17】 前記負極の電解液と接し正極と対向する表面、及び出力端子につながる部分で、リチウムと合金を作らない金属元素の含有率が高いことを特徴とする請求項16に記載の電池用電極。

【請求項18】 前記負極が粉体状のリチウムと合金を作る金属元素を含有する部材を、結着剤で、リチウムと合金を作る金属の集電部材に結着させていることを特徴とする請求項16又は17に記載の電池用電極。

【請求項19】 前記負極が、少なくともリチウムと合金を作る金属と、リチウムと合金を作らない金属の、合金から構成されていることを特徴とする請求項16～18に記載の電池用電極。

【請求項20】 前記リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材が、エッチング速度が異なり選択的にエッチング可能な二種以上の金属の合金から成ることを特徴とする請求項16～19に記載の電池用電極。

【請求項21】 前記負極中の、リチウムと合金を作る金属元素、あるいはリチウムと合金を作らない金属元素

の少なくともいずれか1方を選択的にエッチングして比表面積を高められた負極を有することを特徴とする請求項16～20に記載の電池用電極。

【請求項22】 前記電解液と接し正極と対向する負極表面の導電体部の粗さの（最大山から最深谷までの）最大高さ $R_{max}$ の $1/2$ と中心線平均粗さ $R_a$ との差が、負極表面正極表面間の距離の $1/10$ 以下であることを特徴とする請求項16～21に記載の電池用電極。

【請求項23】 前記負極表面の導電体部の粗さに関して、中心線平均粗さを $R_a$ 、測定長を $L$ 、測定長 $L$ 当たりの山の数を $n$ とする時、 $1 + (4nR_a/L)$ が1.05以上であることを特徴とする請求項16～22に記載の電池用電極。

【請求項24】 前記負極の集電部に、室温での伸び率がリチウムと合金を作る金属より高い導電体層を設けたことを特徴とする請求項16～23に記載の電池用電極。

【請求項25】 前記リチウムと合金を作る金属元素がアルミニウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、シリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛、インジウム、亜鉛から選択される一種以上の元素であることを特徴とする請求項16～21に記載の電池用電極。

【請求項26】 前記リチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部材がニッケル、チタン、銅、銀、金、白金、鉄、コバルト、クロム、タングステン、モリブデン、から選択される一種以上の部材であることを特徴とする請求項16～21に記載の電池用電極。

【請求項27】 前記負極の集電部に配置した伸び率の高い導電体層が、スズ、スズービスマス合金、スズー鉛合金、亜鉛ーアルミニウム合金、銅ー亜鉛合金、カドミウムー亜鉛合金、導電体微粉を有機高分子材で結着させる導電性インク、から選択される一種類以上の導電体から構成されていることを特徴とする請求項24に記載の電池用電極。

【請求項28】 前記負極集電部の伸び率の高い導電体層に用いる導電性インク中の有機高分子が、電解液と反応しないフッ素樹脂、ポリオレフィン、シリコン樹脂、高度に架橋する高分子であることを特徴とする請求項27に記載の電池用電極。

【請求項29】 前記正極を構成する正極活物質がリチウム元素を含有していることを特徴とする請求項6に記載の電池用電極。

【請求項30】 前記負極表面が、電解液に溶解しない、リチウムイオンを透過できるが充電で析出したリチウム金属は透過しない絶縁体膜または半導体膜で被覆されていることを特徴とする請求項16～23に記載の電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムを負極に用いるリチウム二次電池に関し、特に、充放電の繰り返しによって発生するリチウムのデンドライト（樹脂状突起）の発生を抑えることができ集電能の低下を抑えることが可能なりチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、大気中に含まれる $CO_2$ の増加による温室効果で地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、燃焼に伴って $CO_2$ が排出されるため新たな火力発電所の建設が難しくなっている。そこで、発電機の有効利用として余剰電力である夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングを行うことが提唱されつつある。また、 $CO_x$ 、 $NO_x$ 、 $SO_x$ 、炭化水素などを含む大気汚染に係わるといわれる物質を排出しない電気自動車のための軽量で高エネルギー密度の二次電池の開発の要求、ブック型パーソナルコンピュータやワードプロセッサやビデオカメラや携帯電話などのポータブル機器の電源に使用する、小型・軽量で高性能な二次電池の開発の要求がますます高まっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記高性能の二次電池のひとつとして、リチウムイオンを層間化合物に導入したものを正極活物質に、負極活物質にカーボンを用いたロッキングチェアー型リチウムイオン電池の開発が進み、一部実用化されつつある。しかし、現在手にすることのできるリチウムイオン電池は、金属リチウムを負極活物質に使用するリチウム電池本来の特徴である、高エネルギー密度を十分には達成していない。高エネルギー密度二次電池として注目度の高いリチウム金属を負極に用いる高容量のリチウム蓄電池は充分な実用化がなされているとはいえない。リチウム二次電池は充電時に負極上に樹枝状リチウムが析出する場合がある。この現象は短絡や自己放電の原因となる場合がある。高容量のリチウム蓄電池（二次電池）の充分な実用化がなされていない理由のひとつは、充放電の繰り返しによって発生し、短絡の主原因になる、リチウムのデンドライトの発生を抑えることに成功していないためである。リチウムのデンドライトが成長して、負極と正極が短絡すると電池の持つエネルギーがその部分で短時間で消費されるため、電池は発熱したり、電解液の溶媒が熱などにより分解しガスを発生し電池内の内圧が高まったりする場合がある。いずれにしてもデンドライトの成長は短絡による電池の損傷や寿命低下につながり易い。

【0004】 また、リチウムの反応性を抑えデンドライトの発生を抑えるために負極にリチウムーアルミニウムなどのリチウム合金を使用する方法も試されている。しかしながら、デンドライトの発生を抑制できても高エネ

ルギー密度でかつサイクル寿命が十分に長いものは実用化に至っていないのが現状である。

【0005】負極にリチウム合金を使用する例としては、たとえば特開昭63-13264号公報、特開平5-47381号公報、特開平5-190171号公報などに示されている。しかしながら、負極にリチウム合金を使用しても充放電をくり返すうちに負極が膨張、収縮をくり返し、負極にクラックなどが生じ十分な集電性を維持できなくなる場合があった。

【0006】また、特開昭63-114057号公報には繊維状アルミニウムと、リチウムと合金化しない金属繊維との混合焼結体を基体とした負極が示されている。しかしながら、この場合は、充放電にともなう繊維状アルミニウムの膨張、収縮によりリチウムと合金化しない金属繊維との結合力の低下やそれとの界面でのクラックの発生が生じ、十分な集電性を維持できなくなる場合があった。

【0007】更に、特開平5-234585号公報にはリチウム金属からなる基材の表面に、リチウム金属との金属間化合物を生成しにくい金属粉末を一樣に付着させデンドライトの析出が少なくし、充電効率を高く、サイクル寿命を向上させる電池が示されている。しかしながら、やはり基材であるリチウム金属は充放電により膨張、収縮をくり返し、付着させた粉末の脱落や基材のクラックを生じる結果、上述したように負極の十分な集電性の維持やデンドライトの析出の抑制が充分にできなくなる場合がある。

【0008】また、JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 22, 620-627, (1992)には、表面をエッチング処理したアルミニウム箔を負極に用いたリチウム二次電池の報告がされている。しかし、充放電サイクルを実用域まで繰り返すと充放電の繰り返してアルミニウム箔が膨張収縮を繰り返す結果、アルミニウム箔に亀裂が入り、集電性の低下とともにデンドライトの成長が起こる。したがってこの場合も実用レベルでの長サイクル寿命の電池は得られていない。このように、エネルギー密度が高く、サイクル寿命の長い負極及びリチウム二次電池の出現が待ち望まれているのに対して、現実には未だ解決すべき問題点を有しているのが実情である。

【0009】(発明の目的) 本発明は、上述の問題点を解決し得、長サイクル寿命で高エネルギー密度のリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0010】又本発明は充放電時のリチウムの析出溶解による微粉化及び亀裂の発生による集電能の低下を抑えることのできる負極構造を有する電池用電極及び該電極を有するリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】 上記問題点を解

決し、上記目的を達成する本発明の電池用電極は、少なくともリチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素を構成要素として有し、リチウムと合金を作らない金属部分から出力端子が引き出されていることを特徴とする。

【0012】また、本発明のリチウム二次電池は、負極、セパレーター、正極、電解質あるいは電解液を少なくとも有するリチウム二次電池において、負極が少なくともリチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素を構成要素として有し、リチウムと合金を作らない金属部分から負極側の出力端子が引き出されていることを特徴とする。

【0013】本発明者は、上記問題点を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、リチウムと合金化する金属とリチウムと合金化しない金属の複合化した負極を適切に使用することによって、リチウムのデンドライトの発生が抑え、長寿命のリチウム二次電池が得られることを見いだしたことに基づいている。

【0014】即ち、上記問題点は、負極、セパレーター、正極、電解質あるいは電解液、電池ケースを少なくとも有する二次電池において、負極が少なくともリチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素から構成され、リチウムと合金を作らない金属から負極側の出力端子が引き出されているリチウム二次電池により解決できる。このように負極集電部にリチウムと合金を作らない金属を配置することによって、充放電時のリチウムの析出溶解による微粉化及び亀裂の発生での、集電能の低下を抑えることができる。

【0015】さらに、本発明の負極は、電解液と接し正極と対向する表面、及び出力端子につながる集電部で、リチウムと合金を作らない金属元素の含有率を高くすることは好ましい。

【0016】リチウムと合金を作る元素からなる負極では、充電時にリチウムが析出し合金化し膨張し、放電時にリチウムが電解液中に放出され収縮し、微粉化が起こる。この微粉化は、反応性の高い、リチウムと合金を作る元素の存在する負極表面で最も活発に起こる。微粉化が起きた箇所では導電性が低下し集電能が著しく低下することになる。したがって、負極の電解液と接し正極と対向する導電部表面でリチウムと合金を作らない金属元素の含有率を高めることによって、微粉化時にもリチウムと合金を作らない金属を介して導電性が保たれるので集電能の低下をより抑制することができる。

【0017】また、本発明の負極を、リチウムと合金を作る金属元素を含有する粉体状の部材を、結着剤で、リチウムと合金を作らない金属の集電部材に結着させて形成、あるいはその後焼成して形成してもよい。

【0018】このような負極とすることで充電時のリチウムとの合金化による膨張と放電時のリチウムの溶出による収縮の繰り返しから起きる疲労破壊が抑制できる。

また、粉体を採用することによって、負極の比表面積を高めることができ、電解液との接触面積が増え、負極へのリチウムイオンの拡散を容易にすることができる。更にエッチングなどの処理を施すことによってさらに比表面積を増大することができ、リチウムのデンドライト成長を抑え、充電及び放電の効率を上げることができる。さらに、負極の厚み、負極中のリチウムと合金を作る金属元素及びリチウムと合金を作らない金属元素の濃度の制御が容易になる。

【0019】負極に、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材を、結着剤で成形し、焼結しない場合には、炭素粉や金属粉の導電補助剤を1～25wt%程度混合し、リチウムと合金を作り易い金属元素を含有する部材の粉体同士の集電性を高める必要がある。上記導電補助剤としては、嵩密度の小さいものの方が電解液を保持し易いので電極のインピーダンスを下げ易い。より好ましい導電補助材の嵩密度は、0.1以下である。

【0020】また、導電補助材の粒径は、細かければ細かい方が良いが、パッキング密度を高めて集電性を高める為に、球状、針状、フレーク状（葉片状）などの形状の導電補助剤を組み合わせるのが良い。

【0021】焼結させる場合には、結着剤に用いる材料としては、高温下でハロゲンなどの極力腐食性ガスを放出しない無機材料や有機材料で、有機材料の場合には炭素化し易い高分子が好ましい。焼結雰囲気は、減圧下、あるいは、不活性ガス下か、還元ガス下が好ましい。

【0022】さらにまた、本発明の負極は、更に少なくともリチウムと合金を作る金属と、リチウムと合金を作らない金属の、合金を用いてもよい。これによって、負極内部まで、集電性を上げることができ、充放電サイクル寿命を更に伸ばすことが可能になる。

【0023】また、負極の、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材を、エッチング速度が異なり、選択的にエッチング可能な二種以上の金属の合金から成るものとしてもよい。この負極にエッチング処理を更に施すことによって、負極の比表面積を飛躍的に増大することができる。

【0024】本発明の負極中の、リチウムと合金を作る金属元素、あるいはリチウムと合金を作らない金属元素を選択的にエッチングして負極の比表面積を高めることも好ましい。負極の比表面積を高めることによって、負極表面の反応性を高め実質の電流密度を下げ、充放電反応を円滑にし、その結果サイクル寿命を伸ばすことができる。

【0025】凹凸形状を設け比表面積を高めた負極表面に突起部が存在する時、突起部では充電時に電界が集中し、電流密度が増大する為、リチウムのデンドライト成長が起こりやすく、短絡原因に成り易い。

【0026】そこで、電解液と接し正極と対向する負極表面の導電体の粗さの（最大山から最深谷までの）最

大高さ $R_{max}$ の $1/2$ と中心線平均粗さとの差を、負極表面と正極表面間の距離の $1/10$ 以下とすることは望ましい。

【0027】また、負極表面の突起部の導電率に対する谷部の導電率の比が $10$ 以下とするのが好ましい。すなわち、負極表面の突起部の高さ $R_{max}$ の $1/2$ と中心線平均粗さとの差が、負極表面正極表面間の距離の $1/10$ より大きい場合でも、突起部の電気抵抗が平坦部の電気抵抗より大きい場合には、突起部に電気力線は集中せず電界強度は大きくならないので、充電時に突起部にリチウムがデンドライト成長するようなことはない。

【0028】又、負極表面の導電体の導電率が均一もしくは実質的に均一な場合に、触針法で電池を組み立てる前の負極表面を図6に示されるように最大高さ $R_{max}$ と中心線平均粗さ $R_a$ とを計測し、その後該負極を用いて電池を形成し充電電圧を高めたリチウムのデンドライト成長が起こり易い条件で各種負極のサイクル寿命を計測し、相関を取った。その結果、図7に示されるように正極と対向する負極表面の導電体の粗さ（最大山から最深谷までの）最大高さ $R_{max}$ の $1/2$ と中心線平均粗さ $R_a$ との差と、負極のサイクル寿命との間に、ある程度の相関が取れた。つまり負極表面の導電体の粗さの最大高さから最小高さを引いたものの $1/2$ と中心線平均粗さとの差が、負極表面と正極表面間の距離の $1/10$ 以下とした場合とサイクル寿命がより長くなることが判明した。

【0029】また、本発明の負極表面の導電体の粗さに関して、中心線平均粗さを $R_a$ 、測定長を $L$ 、測定長 $L$ 当たりの山の数を $n$ とする時、 $1 + (4nR_a/L)$ が $1.05$ 以上とすることは好ましい。

【0030】更に鋭意検討の結果、負極表面をエッチング処理などで荒らすことによって、表面の反応性を高めかつ比表面積が増し、実質的な電流密度が下がり、充放電サイクル寿命を延ばせることができることがわかった。充放電前の負極の表面粗さとサイクル寿命の相関を取ると、図8のようなデータが得られ、中心線平均粗さを $R_a$ 、測定長を $L$ 、測定長 $L$ 当たりの山の数を $n$ とする時、 $1 + (4nR_a/L)$ が $1.05$ 以上、好ましくは $1.1$ 以上、より好ましくは $1.2$ 以上にするによって、サイクル寿命が2倍以上に伸びることがわかった。なお、図8では本発明の負極のリチウムと合金を作る元素にアルミニウムを用い、各種エッチング処理にて表面を荒らした後、正極活物質にリチウム－ニッケル酸化物を、電解液にはエチレンカーボネート－ジメチルカーボネート（EC-DMC）あるいはプロピレンカーボネート－ジエチルカーボネート（PC-DEC）混合溶媒にホウフッ化リチウムを溶解した電解液を用い、電池を組み立てて充放電サイクル寿命を計測した結果である。

【0031】又、本発明では負極の集電部に、室温での

伸び率がリチウムと合金を作る金属より高い導電体層を設けてもよい。負極にリチウム-アルミニウム合金箔あるいはアルミニウム箔を使用した場合には、充放電の繰り返しによって、負極表面で微粉化が起き、亀裂が生じ、最終的には集電が不能になることがある。これは充放電時の負極の膨張収縮が主原因であると推察される。しかしながら集電部に室温での伸び率の高い導電体層を設けることによって、更に負極の膨張収縮による集電部の亀裂を抑え、集電能の確保が可能になる。

【0032】又、正極を構成する正極活物質にリチウム元素を含有させてもよい。これによって、充電時のリチウムの析出で初めて、負極中のリチウムと合金を作る元素との合金化が行われる。電池の組立時から、予めリチウムの合金を作製準備することがないため、製造工程が簡略化される。また、充放電には予め正極内に存在したリチウムを放出挿入するので、放電充電時に伴う正極の膨張収縮が少なく、集電体からの正極活物質の脱落が生じないのでサイクル寿命が伸びることになる。

【0033】またさらに、負極表面を、リチウムイオンを透過できるが、充電時に析出したリチウム金属は透過しない、絶縁体膜または半導体膜で被覆してもよい。これによって、充電時に析出するリチウムが直接電解液と接触しにくくなり、活性なリチウムが反応して放電に寄与できなくなる反応物が生成されるのを防ぎ、充放電サイクル寿命を延ばすことが可能になる。ついで、負極が粉体から形成されている場合には、負極の表面被覆は粉体の脱落も抑える効果もある。

【0034】以下、図面を参照しながら、本発明のリチウム二次電池について説明する。

【0035】図2及び図3に、夫々、本発明のリチウム二次電池に好適に使用し得る負極の一例の断面模式図を示した。なお、図示していないが、実際に電池を構成する場合は図2及び図3において図面上負極の上部にセパレータ及び正極が対向して設けられる。

【0036】図2(a)に示される負極は、リチウムと合金を作らない金属元素を含有する部材102とリチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部101から構成された負極の場合である。図2(a)に示される負極は、充電時には電解液中のリチウムイオンが、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102と合金化して析出し、膨張する。ついで放電では、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102からリチウムイオンが電解液中に放出され、収縮する。この充放電による膨張収縮によって、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102の微粉化及び亀裂が発生するが、集電部にリチウムと合金を作らない金属元素の層101が設けてあるので、集電能の低下が小さく、微粉化し亀裂が入ったリチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102の電解液中への脱落が抑えられることになる。

【0037】図2(b)に示される負極は、図2(a)

の構成の負極の表面にリチウムと合金を作らない金属元素106を配置した場合である。この場合、図2(a)に示される構成の負極の場合より更に負極表面に配置したリチウムと合金を作らない金属元素106によって、最も微粉化が起き易い負極表面で、面方向の集電能の低下を抑え、微粉化の助長を抑えることができる。

【0038】図2(c)に示される負極は、リチウムと合金を作る金属元素を含有する粉体状部材103に導電補助剤104を混合して結着剤105でリチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部材101に結着させ活性層を形成している。リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材に塊状のものをを用いるのではなく、最初から粉体を用いることによって、充放電時に発生する膨張収縮に伴う応力を緩和し疲労破壊を防ぎ、充放電サイクル寿命を更に延ばすことができる。また、電解液との接触面積を増やし、充放電時の反応をより均一に円滑に行うことができる。

【0039】図2(c')に示される負極は、リチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部材101の両面に、図2(c)に示される負極と同様な活性層を形成したものであり、この場合には上下部に対向してセパレータと正極が配置されてもよい。集電部を共通にして両面に活性層を設ける図2(c')に示される負極の電極構成は、スパイラル状円筒形セルや積層型電極形成の角形セルに特に、製造工程及び材料の削減、単位体積当たりの電気容量の増加の面でより有効である。

【0040】図3(d)に示される負極は、図1(a)の構成の負極のリチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102とリチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部101の間に伸び率の高い導電体層107を設けた負極である。リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102が充放電サイクルでの膨張収縮で亀裂が発生した場合にも、膨張収縮に伸び率の高い導電体層107は追随し、集電能の低下をより抑えることができる。また、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102の電解液中への脱落も防止することができる。

【0041】図3(e)に示される負極は、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102表面及び裏面にリチウムと合金を作らない金属元素106を配置し、集電部を伸び率の高い導電体層107で被覆した負極である。充放電サイクルの繰り返しによる、負極表面での問題と集電部の集電能の低下と、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102の電解液中への脱落も、防止することができる。

【0042】図3(f)に示される負極は、図3(a)に示される構成の負極の集電部を伸び率の高い導電体層107で被覆した例である。集電部の集電能の低下を抑え、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材102の電解液中への脱落も防止することができる。

【0043】図3(g)に示される負極は、リチウムと

合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素の合金108を負極に採用したものである。図3

(c)に示される負極の場合のように、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材が粉体である場合にも適用できる。リチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素の合金108を用いることによって、内部の微細部まで、リチウムと合金を作らない金属元素を配置して、集電能を保持でき、リチウムと合金を作る金属の微粉化及び亀裂発生を防止することが可能になる。ここで、上記リチウムと合金を作る金属元素の割合は、リチウムの利用効率下げないように、50%以上であることが望ましい。また、リチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素のエッチング比率が異なれば、選択エッチングが可能で、リチウムと合金を作る金属元素あるいはリチウムと合金を作らない金属元素の一部をエッチング除去することによって、極めて高い比表面積を得ることが可能になる。

【0044】図2及び図3に示されるような負極を使用し正極とセパレータ及び電解質を組み合わせ、図1に示されるような二次電池を形成することができる。図1において、200は主にリチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部、201は主にリチウムと合金を作る金属元素を含有する部材から成る層、202は負極、203は正極、204は電解質（電解液）、205はセパレータ、206は負極端子、207は正極端子、208は電池ケース、である。尚、負極202の構成は図2及び図3に夫々示される負極の構成に夫々置き換えられるのはいうまでもない。

【0045】本発明の負極は、リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材とリチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部から構成されているので、充放電を繰り返しても、リチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部材は劣化することがなく、集電能を維持することができ、定電流充電時の充電電圧の上昇を抑え、デンドライト発生を抑制でき、結果的にサイクル寿命を伸ばすことが可能になる。

【0046】（負極）本発明の負極は、少なくともリチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素を構成要素として有し、リチウムと合金を作らない金属を配置した集電部から負極側の出力端子が引き出されているものである。

【0047】実際の負極としては、リチウムと合金を作る金属元素を含有する板または箔状の部材の集電部にリチウムと合金を作らない金属元素を配置するか、リチウムと合金を作る金属元素を含有する粉末からなる層をリチウムと合金を作らない金属の集電部材上に形成したものを、用いる。さらに、上記負極の正極と対向する表面に、リチウムと合金を作らない金属元素を配置して集電能を高める。

【0048】上記リチウムと合金を作る金属元素を含有

する部材には、リチウムと合金を作る金属元素と、リチウムと合金を作らない金属元素との、合金も使用可能である。

【0049】さらに、室温でリチウムと合金を作る金属より、伸び率の高い導電層で、上記負極の集電部を被覆して、充放電の繰り返しでの膨張収縮を伴う疲労破壊を防ぐ。

【0050】〈リチウムと合金を作らない金属元素の配置〉まず、リチウムと合金を作る金属元素からなる部材を負極基材として、これに処理を施して、リチウムと合金を作らない金属元素の配置する方法の一例を以下に説明する。上記リチウムと合金を作らない金属元素の負極の正極と対向する表面と、集電部に、配置する方法は、以下の方法がある。

【0051】リチウムと合金を作る金属元素のイオン化傾向が、リチウムと合金を作らない金属元素より高い場合には、リチウムと合金を作る金属元素からなる部材をリチウムと合金を作らない金属元素の塩の溶液に浸すことによって、リチウムと合金を作る金属元素の一部をリチウムと合金を作らない金属元素で置換することができる。置換量は、溶液に浸す時間、溶液中の塩の濃度、溶液の温度などによって、制御することができる。すなわち、溶液に浸す時間を長くすれば置換量が多くなり、溶液中の塩の濃度を上げるか溶液の温度を上げれば置換反応の速度を速めることになる。

【0052】他の配置方法としては、リチウムと合金を作らない金属元素を含有する層を、電解メッキ、無電解（化学）メッキ、レーザーメッキ、スパッタリング、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、クラスターイオンビーム蒸着、熱CVD（Chemical Vapor Deposition）、減圧CVD、プラズマCVD、レーザーCVD、などにより基材上に被着させる方法が使用できる。また、スクリーン印刷などの方法での、リチウムと合金を作らない金属元素を含有するインクあるいはペーストのコーティング手法も用いることができる。

【0053】他の方法に、リチウムと合金を作らない金属元素から成る基材を集電体としてそのまま用い、その上にリチウムと合金を作る金属元素から成る層を、スパッタリング、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、クラスターイオンビーム蒸着、熱CVD、減圧CVD、プラズマCVD、スクリーン印刷などのコーティング、方法で形成する手法も採用できる。リチウムと合金を作らない金属元素から成る基材の形状としては、板、箔、パンチングメタル、エキスパンドメタル、メッシュ状などの各種形状が使用できる。

【0054】〈リチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素〉リチウムと合金を作る金属元素としては、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、シリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛、インジウム、

亜鉛などが使用でき、特にアルミニウム、マグネシウム、カルシウム、鉛が好適である。

【0055】リチウムと合金を作らない金属元素としては、ニッケル、チタン、銅、銀、金、白金、鉄、コバルト、クロム、タングステン、モリブデン、などが使用でき、特にニッケル、チタン、銅、白金、鉄、が好適である。集電部材としては、上記元素の単一金属のほかにも上記元素から成る合金が採用できる。また、ステンレススチールもリチウムと合金を作らない集電部材として好ましい材料である。

【0056】〈リチウムと合金を作る金属元素を含有する粉末から成る負極〉上記リチウムと合金を作る金属元素を含有する粉末から成る層を、集電部材上に形成する具体的な方法としては、リチウムと合金を作る金属元素を含有する粉末、またはリチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素の合金の粉末に、結着剤として樹脂あるいは低融点ガラスを混合し、有機溶媒などを添加して、粘度を調整したペーストを、リチウムと合金を作らない金属の集電部材上に塗布した後、乾燥あるいは焼結して形成する方法が採用できる。

【0057】上記結着剤として有機高分子を使用する場合は、電解液に安定なものが好ましく、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、シリコン樹脂など、を挙げることができる。これらの他には高度に架橋する高分子、が好ましい材料として挙げられる。結着剤に有機高分子を採用する場合は、充放電での膨張収縮によっても、活物質の脱落が少ないが、集電能が金属の場合に比べて低いので、導電補助剤として、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、などのカーボン粉や金属微粉体を添加して集電能を改善するのが好ましい。特に、導電補助材としての黒鉛に、結晶面に平行方向に大きく垂直方向に薄い形状で、嵩密度が0.1以下の、フレーク状黒鉛を用いれば、導電性が高いので集電能を高められると共に、電解液の保持量を高めることもできるので、粉末から形成した負極のインピーダンスを低くすることができる。

【0058】上記結着剤として低融点ガラスも使用できるが、この場合は、樹脂を使用する場合に比べて、膨張収縮あるいは曲げによる機械的強度は弱くなる。

【0059】上記集電部材は、少なくとも表面がリチウムと合金を作らない金属元素で被覆されている導電材であることが必要である。集電部材の形状としては、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタル、など各種の形状が採用できる。上記集電部材の材料としては、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、銀、金、白金、鉄、ステンレススチール、などが挙げられる。

【0060】〈伸び率の高い導電体層での集電部の被覆〉伸び率の高い導電体層の具体的な形成方法としては、スパッタリング、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、クラスターイオンビーム蒸着、熱CVD、減圧CVD、プラズマCVD、レーザーCVD、電解メッキ、無電解（化学）メッキ、レーザーメッキ、などの方法が使用できる。また、伸び率の高い導電体を含有するインクの、スクリーン印刷などに代表されるコーティング方法も用いることができる。

【0061】上記負極の集電部に配置した伸び率の高い導電体層の具体例としては、スズ、スズ-ビスマス合金、スズ-鉛合金、亜鉛-アルミニウム合金、銅-亜鉛合金、カドミウム-亜鉛合金、導電体微粉を有機高分子材で結着させる導電性インク、から選択される一種類以上の導電体から構成されていること導電体層が挙げられる。また、場合によっては、金、銀、アルミニウム及びそれらの合金も使用可能である。

【0062】上記負極集電部の伸び率の高い導電体層に用いる導電性インク中の有機高分子としては、電解液と反応しない、フッ素樹脂、ポリオレフィン、シリコン樹脂、高度に架橋する高分子であることが好ましい。さらに、上記有機高分子ガラス転移温度が実使用温度の最低温度以下であることが望ましく、たとえばマイナス30℃以下であることがより好ましい。

【0063】〈負極のエッチング〉リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材とリチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部材から構成される本発明の負極の表面をエッチングすることによって、負極の比表面積を増大させることができる。

【0064】エッチング方法としては、化学エッチング、電気化学エッチング、プラズマエッチングなどの手法が採用できる。

【0065】化学エッチングは、酸あるいはアルカリと反応させて、エッチングするものである。具体例としては、以下のようなものがある。

【0066】リチウムと合金を作る金属元素であるアルミニウムのエッチング液としては、りん酸、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、フッ酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、及びこれらの混合溶液などが用いられる。

【0067】リチウムと合金を作る金属元素がマグネシウムである場合のエッチング液としては、硝酸、硫酸、塩酸、アンモニウム塩を混合したアルカリ水溶液、及びこれらの混合溶液などが用いられる。

【0068】リチウムと合金を作らない金属元素がニッケルの場合のエッチング液としては、硝酸、などの希酸が、用いられる。

【0069】リチウムと合金を作らない金属元素が銅の場合のエッチング液としては、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸などの有機酸、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アンモ



ニア水、などが使用できる。

【0070】リチウムと合金を作らない金属元素がチタンの場合のエッチング液としては、フッ酸、りん酸、などが使用できる。

【0071】化学エッチングの場合には、リチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素とのエッチング速度比が異なり、選択的エッチングが可能なエッチング液を使用することが好ましい。

【0072】電気化学エッチングは、電解液中で対極間に電界を印加して、電気化学的に金属イオンとして溶出させるものである。

【0073】リチウムと合金を作る金属元素であるアルミニウムの電解液としては、りん酸、硫酸、クロム酸の混合溶液などが用いられる。

【0074】リチウムと合金を作らない金属元素が銅の場合のエッチング液としては、りん酸溶液などが使用できる。

【0075】プラズマエッチングは、エッチング用のガスをプラズマ化して、反応性のイオンやラジカルを反応させてエッチングする方法である。原料のエッチングガスとしては、テトラクロロメタン、テトラフルオロメタン、塩素、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、などが使用できる。

【0076】〈負極の表面被覆〉本発明の電池の負極表面をリチウムイオンを選択的に透過して、析出するリチウム金属は透過しない絶縁体膜または半導体膜の皮膜で被覆することによって、充電時のデンドライト発生の抑制効果をさらに高めることができる。

【0077】本発明の負極表面を被覆する材料としては、リチウムイオンを透過できる細孔あるいは分子構造を有するものを使用する。リチウムイオンを透過できる分子構造を有するもの例としては、大冠状エーテルの構造、カリックスアレーン（複数個のフェノール単位から成る盃状の環状化合物）、エーテル結合を有する構造などを有する高分子が挙げられる。その他には、リチウムイオンがインターカレートするガラス状物質なども使用できる。リチウムイオンを透過できる細孔を積極的に作製する方法としては、皮膜材料の塗液中に電解質塩などの塗膜形成後溶出可能な材料を混合しておく、発泡剤または容易に熱分解する材料などを混合しておき、細孔を作製する方法が採用できる。

【0078】〈負極の出力端子〉負極の出力端子は、負極のリチウムと合金を作らない金属元素が配置してある集電部から引き出す。端子の引き出しには、集電部に導電体の部材をレーザー溶接、スポット溶接、ハンダ接続などの方法で接続する手法が用いられる。また、リチウムと合金を作らない金属元素から成る基材を集電体としてその上にリチウムと合金を作る金属元素を主体とする負極が形成されている場合には、集電体に予め出

入力端子に接続する引き出し部を加工して設けておいても良い。

## 【0079】リチウム二次電池

### 正極

正極は、集電体、正極活物質、導電補助剤、結着剤などから構成され、正極活物質と導電補助剤と結着剤などを混合し、集電体上に成形して作製する。正極に使用する導電補助剤は、粉体状あるいは繊維状のアルミニウム、銅、ニッケル、ステンレススチール、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、などのカーボン粉及びカーボン繊維が使用できる。結着剤としては、電解液に安定なものが好ましく、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンコポリマー、エチレンープロピレンージエンターポリマー、などが挙げられる。

【0080】集電体は充放電時の電極反応で効率よく消費する電流を供給するあるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、電導度が高く、かつ電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、ニッケル、チタニウム、銅、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が挙げられる。集電体の形状としては、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタル、などの形状が採用できる。

【0081】正極活物質は、遷移金属酸化物や遷移金属硫化物が一般に用いられる。遷移金属酸化物や遷移金属硫化物の遷移金属元素としては、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素で、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Auを用いる。主には、第一遷移系列金属のTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuを使用することが好ましい。

【0082】上記正極活物質には、遷移金属酸化物や遷移金属硫化物中にリチウムを含有しているものを用いた方が好ましい。リチウムを含有する正極活物質から成る正極を用いることによって、予めリチウムを含有した負極を調製することが無いので、電池の製造工程が簡略にできる利点がある。リチウムを含有する正極活物質の調製方法の一つには、水酸化リチウム、またはリチウムの塩を使用して、遷移金属酸化物や遷移金属硫化物を調製する方法が使用できる。他の方法としては、遷移金属酸化物や遷移金属硫化物に、熱分解反応を起こし易い、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウムなどのリチウム化合物を混合して、加熱処理して調製する方法もある。

### 【0083】セパレータ

セパレーターは、負極と正極との間に配置され、負極と正極の短絡を防ぐ役割を持っている。また、電解液を保持する役目を有する場合もある。セパレーターはリチウムイオンが移動できる細孔を有し、電解液に不溶で安定である必要があるため、ガラス、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミドなどの不織布あるいはマイクロポア構造の材料のものが用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルムあるいは金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に多層状構造をした金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくく短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルムあるいは不燃材であるガラスや金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

#### 【0084】電解質

電解質はそのままの状態を使用する場合のほかに、溶媒に溶解した溶液や溶液にポリマーなどのゲル化剤を添加して固定化したものを使用する。一般的には、溶媒に電解質を溶かした電解液を多孔性のセパレーターに保液させて使用する。

【0085】電解質の導電率は高ければ高いほど好ましく、少なくとも25℃での導電率は $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上あることが望ましく、 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上あることがより好ましい。

【0086】電解質は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ などの酸、リチウムイオン( $\text{Li}^+$ )とルイス酸イオン( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BP}^+\text{h}_4^-$ ( $\text{Ph}$ :フェニル基))から成る塩、およびこれらの混合塩を用いることができる。上記支持電解質のほかに、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、などの陽イオンとルイス酸イオンとの塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0087】電解質の溶媒としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、など、およびこれらの混合液が使用できる。

【0088】上記溶媒は、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存

下で蒸留して不純物除去と脱水をも行ってよい。

【0089】電解液の漏洩を防止するために、ゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましく、ポリエチレンオキシドやポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどのポリマーが用いられる。

#### 【0090】電池の形状及び構造

実際の電池の形状は、特に制約はなく、扁平型や円筒型や直方形型、シート型などの電池がある。スパイラル型円筒型では、負極と正極の間にセパレーターをはさんで巻くことによって電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができる。また、直方体型では、二次電池を収納する機器の収納スペースを有効利用することができる。構造としても、単層式と多層式などの構造を用いることができる。

【0091】図4と図5は、それぞれ、単層式扁平型電池、スパイラル構造円筒型電池の概略断面図の一例である。図4と図5において、300と400は負極集電体、301と401は負極活物質、303と403は正極活物質、404は正極集電体、305と405は負極端子(負極キャップ)、306と406は正極缶、307と407は電解質とセパレーター、310と410は絶縁パッキング、411は絶縁板、である。

【0092】図4や図5の電池の組立の一例としては、負極活物質301、401と成形した正極活物質303、403でセパレーター307、407を挟んで正極缶306、406に組み込み電解質を注入した後、負極キャップ305、405と絶縁パッキング310、410を組み、かしめて電池を作製する。尚、図中負極集電体300、400は図2及び図3に示したよう負極活性物質301、401のリチウムと合金を作らない金属に接続されている。また、場合によっては、負極集電体300、400そのものがリチウムと合金を作らない金属としていてもよい。

【0093】なお、リチウム電池の材料の調製、および電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、あるいは乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

#### 【0094】絶縁パッキング

絶縁パッキング310、410の材料としては、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムを使用することができる。封口方法としては、図4と図5のように絶縁パッキングなどのガasketを用いたかしめ以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法を好適に用いることができる。

【0095】また、図5の絶縁板411の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスを好適に用いることができる。

#### 【0096】外缶

実際の電池の正極缶306、406や負極キャップ305、405の材料としては、ステンレススチール、特に

チタンクラッドステンレスや銅クラッドステンレス、ニッケルメッキ鋼板などを好適に用いることができる。

【0097】図4と図5では正極缶306、406が電池ケースを兼ねているが、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、あるいは金属やガラス繊維とプラスチックの複合材を用いることができる。

#### 【0098】安全弁

図4と図5には図示されていないが、電池の内圧が高まったときの安全策としては、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などの安全弁が設けることは好ましい。

#### 【0099】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0100】（実施例1）構造と組立が簡単な図4に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。厚さ50ミクロンに研磨した50%—50%のチタン—アルミニウム合金箔を5wt%の水酸化カリウム水溶液に5分間浸して表面のアルミニウムをエッチングした後水洗乾燥して負極301として使用した（チタンはリチウムと合金をつくらない金属元素）。なお、上記負極の作製前のチタン—アルミニウム合金板の表面研磨とエッチング処理で、正極と対向する負極表面の触針法で計測した表面粗さが、中心線平均粗さで0.6ミクロン以下、最大高さで3.8ミクロン以下になるように調整した。このとき測定長80ミクロンに対して、荒れの山の数7であった。

【0101】正極活物質としては、電解二酸化マンガと炭酸リチウムを1：0.4の比率で混合した後、800℃で加熱してリチウム—マンガ酸化物を調製した。調製したリチウム—マンガ酸化物にアセチレンブラックの炭素粉3重量（wt）%とポリフッ化ビリニデン粉5wt%を混合しN—メチル—2—ピロリドンを追加してペースト状に調製した後、アルミニウム箔に塗布乾燥して正極を形成した。

【0102】電解液には、十分に水分を除去したエチレンカーボネート（EC）とジメトキカーボンネート（DMC）の等量混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M（mol/l）溶解したものを使用した。

【0103】セパレータは、ポリプロピレン製の、不織布と微細孔フィルムをサンドイッチし、50ミクロンの厚みに調整したものをを用いた。

【0104】組立は、乾燥アルゴンガス雰囲気で行い、負極と正極の間にセパレータをはさみ、チタンクラッドのステンレス材の正極缶に挿入して、電解液を注入した後、チタンクラッドのステンレス材の負極キャップとフッ素ゴムの絶縁パッキングで密閉して、リチウム二次電池を作製した。

【0105】（実施例2）構造と組立が簡単な図4に示

した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。

【0106】まず、負極の作製を以下の手順で行った。30ミクロン厚のアルミニウム箔を5%の水酸化カリウム水溶液に5分間浸して表面をエッチングした後、洗浄乾燥した。ついで、50℃の20wt%の塩化ニッケル水溶液中で5分間浸して、両表面のアルミニウムの一部をニッケルで置換した後水洗し、150℃で減圧乾燥した（ニッケルはリチウムと合金をつくらない金属元素）。なお、表面研磨とエッチング処理で、正極と対向する負極表面の触針法で計測した表面粗さが、中心線平均粗さで0.4ミクロン以下、最大高さで2.0ミクロン以下になるように調整した。このとき測定長80ミクロンに対して、荒れの山の数8であった。

【0107】セパレータには、厚み25ミクロンのポリプロピレン製の微細孔フィルムを用いた。

【0108】以下は実施例1と同様にして、電池を組み立てた。

【0109】（実施例3）構造と組立が簡単な図6に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。

【0110】実施例2と同様の操作で作製した負極の集電側の面にガラス転移温度—30℃のエポキシ樹脂中に銀の微粉体を分散させた導電性インクをスクリーン印刷で10ミクロンの厚みで形成し、減圧下150℃で架橋硬化し導電層を形成して、負極を作製した。

【0111】以下は実施例1と同様にして、電池を組み立てた。

【0112】（実施例4）構造と組立が簡単な図4に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。

【0113】まず、負極の作製を以下の手順で行った。30ミクロン厚のアルミニウム箔を5%のフッ化水素酸水溶液に浸して表面をエッチングした後、洗浄乾燥した。ついで、硫酸銅と硫酸の混合水溶液中で、両表面に50ナノメートルの厚みの銅メッキを施し、150℃で減圧乾燥した後、集電側の面にスズ—ビスマス合金をスパッタリングで500ナノメートルの厚みで形成し、負極を作製した（銅はリチウムと合金を作らない金属元素、スズ—ビスマス合金は伸び率の高い導電体層を形成する合金）。なお、表面研磨とエッチング処理で、正極と対向する負極表面の触針法で計測した表面粗さが、中心線平均粗さで0.3ミクロン以下、最大高さで1.7ミクロン以下になるように調整した。このとき測定長80ミクロンに対して、荒れの山の数8であった。

【0114】以下は実施例1と同様にして、電池を組み立てた。

【0115】（実施例5）構造と組立が簡単な図4に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。

【0116】まず、負極の作製を以下の手順で行った。300メッシュのアルミニウム粉：結着剤のポリフッ化ビリニデン粉：アセチレンブラック：フレーク状黒鉛を89：5：3：3の重量比で混合し、N—メチル—2—

ピロリドンを添加してペーストを調製し、35ミクロン厚のスズメッキ銅箔に塗布し、ロールプレス機で塗布厚を均一に調整して、150℃で減圧乾燥して70ミクロン厚の負極を作製した。

【0117】以下は実施例1と同様にして、電池を組み立てた。

【0118】（実施例6）構造と組立が簡単な図4に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。

【0119】まず、負極の作製を以下の手順で行った。ニッケルメッキした鉄のパンチングメタル箔に、300メッシュのアルミニウム粉：粒径0.1ミクロン以下のニッケル超微粉：結着剤のメチルセルロースを90：5：5の重量比で混合し、キシレンを添加してペースト状にしコーターで35ミクロン厚のニッケル箔に塗布し、ロールプレス機で塗布厚を均一に調整して、100℃で乾燥した。ついで、700℃の減圧下で焼結させた。

【0120】次に、20wt%塩化ニッケル水溶液に50℃5分間浸漬して、アルミニウム粉のアルミニウムの一部をニッケルで置換処理し洗浄乾燥後、150℃で減圧乾燥して60ミクロン厚の負極を作製した。

【0121】以下は実施例1と同様にして、電池を組み立てた。

【0122】（実施例7）構造と組立が簡単な図4に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。

【0123】まず、日本油脂製のテトラフルオロエチレンとビニルエーテルとの共重合体（商品名スーパーコナックF）のキシレン溶液とホウフッ化リチウムのジメチルカーボネート溶液を混合し、表面被覆用の溶液を調製した。尚、ホウフッ化リチウムは混合した溶液全体に対して1wt%混合した。次に、実施例4と同様な操作で作製した負極の正極と対向する表面に、スピナーで先に調製した表面被覆用の溶液を塗布し、減圧下170℃で乾燥硬化し、さらに紫外線を照射して、膜厚100ナノメートル程のリチウムイオン透過性膜を表面被覆した負極を作製した。

【0124】以下は実施例1と同様にして、電池を組み立てた。

【0125】なお、上記実施例1から9の正極活物質には負極の性能を評価する為にリチウム-マンガン酸化物一種類を使用した。これに限定されるものでなく、リチウム-ニッケル酸化物、リチウム-コバルト酸化物、など各種の正極活物質も採用できる。

【0126】また、電解液に関しても、実施例1から9まで同じものを使用した。本発明はこれに限定されるものではない。

【0127】（比較例1）実施例1の負極に替えて30ミクロン厚のアルミニウム箔を用いて、実施例同様に図4に示した概略断面構造の電池を実施例1と同様な手順で作製した。なお、正極と対向する負極表面の触針法で

計測した表面粗さは、中心線平均粗さで0.15ミクロン以下、最大高さで0.7ミクロン以下であった。このとき測定長80ミクロンに対して、荒れの山の数6であった。

【0128】（比較例2）実施例1の負極に替えて日本蓄電器工業製の表面をエッチング処理した100。

【0129】まず、負極の作製を以下の手順で行った。250メッシュの40%-60%のニッケル-アルミニウム合金粉：結着剤のメチルセルロースを90：10の重量比で混合し、キシレンを添加してペースト状にしコーターで35ミクロン厚のニッケルのエキスパンドメタル箔に塗布し、ロールプレス機で塗布厚を均一に調整して、100℃で乾燥した。ついで、700℃の減圧下で焼結させた。次に、5wt%の水酸化カリウム水溶液に5分間浸漬して表面をエッチング処理して、50ミクロン厚の負極を作製した。

【0130】以下は実施例1と同様にして、電池を組み立てた。

【0131】（実施例8）構造と組立が簡単な図4に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。

【0132】まず、負極の作製を以下の手順で行った。300メッシュの50%-50%のリチウム-アルミニウム合金粉：150メッシュのマグネシウム粉：結着剤のアセチルセルロースを45：45：10の重量比で混合し、キシレンを添加してペースト状にしコーターで35ミクロン厚のニッケルのエキスパンドメタル箔に塗布し、ロールプレス機で塗布厚を均一に調整して、100℃で乾燥した。ついで、700℃の減圧下で焼結させた。次に、5wt%の水酸化カリウム水溶液に5分間浸漬して表面をエッチング処理して、60ミクロン厚の負極を作製した。

【0133】以下は実施例1と同様にして、電池を組み立てた。

【0134】（実施例9）構造と組立が簡単な図4に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製したミクロン厚のアルミニウム箔を用いて、実施例同様に図4に示した概略断面構造の電池を実施例1と同様な手順で作製した。

【0135】（比較例3）実施例2の負極に替えて以下の手順で作製したグラファイト負極用いて、実施例同様に図4に示した概略断面構造の電池を実施例2と同様な手順で作製した。グラファイト負極は、天然グラファイト粉をアルゴンガス下2000℃で熱処理した後、天然グラファイト粉：アセチレンブラック：ポリフッ化ビリニデン粉を82：3：5の重量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドンを添加してペースト状に調製した後、35ミクロン厚の銅箔に塗布し、ロールプレス機で塗布厚を均一に調整して、150℃で減圧乾燥して110ミクロン厚の負極を作製した。

【0136】リチウム二次電池の性能評価

実施例および比較例で作製したリチウム二次電池の性能評価を以下の条件で充放電サイクル試験を行い、比較例の電池と比較して性能を評価した。

【0137】サイクル試験の条件は、正極活物質質量から計算される電気容量を基準に0.5C（容量／時間の0.5倍の電流）の充放電、充電のカットオフ電圧4.5V、30分の休憩時間、放電のカットオフ電圧2.5V、とした。充電のカットオフ電圧は電解液中の溶媒の分解を進行させないように決めた。電池の充放電装置には、北斗電工製HJ-106Mを使用した。なお、充放電試験は、充電より開始し、電池容量は3回目の放電量とし、サイクル寿命は充電電位が4.5Vに達したサイクル回数とした。

【0138】本発明の負極を用いて作製したリチウム電

池、すなわち実施例と比較例の電池の単位体積当たりの放電エネルギー密度とサイクル寿命に関する性能の評価結果を、比較例1の電池の性能（放電容量及びサイクル寿命）を1.0として規格化して、表1にまとめて示した。

【0139】表1から理解できるように実施例1から9と比較例1、2の比較から、本発明の負極を用いた二次電池を採用し、負極表面を活性にし、集電能を向上させることによって、サイクル寿命が伸びることがわかった。また、実施例1から9と比較例3の比較から、カーボン負極に較べて寿命はほぼ同じであるがエネルギー密度が高い二次電池が作製できることが分かった。

【0140】

【表1】

表 1

	エネルギー密度	サイクル寿命
実施例1の二次電池	1.4	2.9
実施例2の二次電池	1.6	3.2
実施例3の二次電池	1.5	3.7
実施例4の二次電池	1.6	3.5
実施例5の二次電池	1.3	3.3
実施例6の二次電池	1.4	3.6
実施例7の二次電池	1.4	3.4
実施例8の二次電池	1.4	3.6
実施例9の二次電池	1.6	3.9
比較例1の二次電池	1.0	1.0
比較例2の二次電池	1.1	1.3
比較例3の二次電池	1.0	4.2

【0141】

【発明の効果】上記した本発明によれば充放電サイクル寿命の長い、高エネルギー密度のリチウム二次電池を提供することができる。

【0142】また、本発明によれば、充放電時のリチウムの析出溶解による微粉化及び亀裂の発生による集電能の低下を抑えることのできる負極構造を有する電池用電極及び該電極を有するリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池の好適な一例を説明するための概念的構成図である。

【図2】(a)、(b)、(c)、(c')は夫々本発明の負極の好適な一例を説明するための模式的断面図である。

【図3】(d)、(e)、(f)、(g)は夫々本発明の負極の好適な一例を説明するための模式的断面図である。

【図4】単層式偏平型電池の一例を説明するための概略

断面図である。

【図5】スパイラル構造円筒型電池の一例を説明するための概略断面図である。

【図6】触針法による負極表面の測定結果の一例を説明するための図である。

【図7】負極表面の導電体部の表面粗さの最大高さ $R_{max}$ の1/2と中心線平均粗さ $R_a$ との差と、負極のサイクル寿命との関係の一例を示した図である。

【図8】負極表面の導電体部の中心線平均粗さ $R_a$ 、測定長 $L$ 、測定長 $L$ 当たりの山の数 $n$ と負極のサイクル寿命との関係の一例を示した図である。

【符号の説明】

101 リチウムと合金を作らない金属元素から成る集電部

102 リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材

103 リチウムと合金を作る金属元素を含有する粉体状部材

104 導電補助剤

105 結着剤

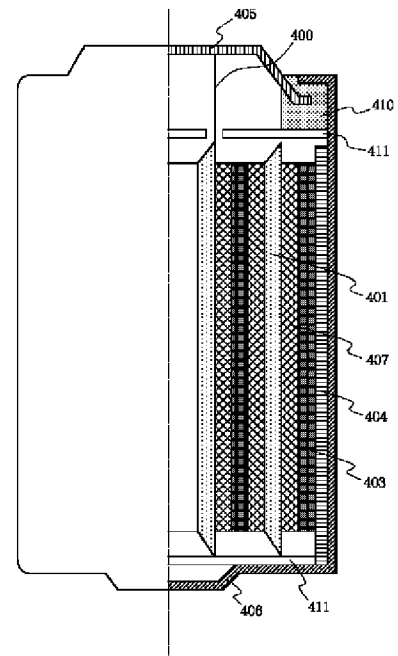
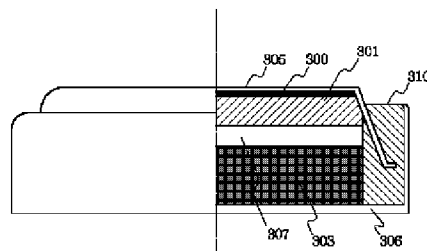
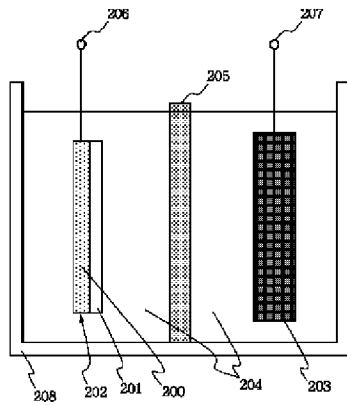
106 リチウムと合金を作らない金属元素  
 107 伸び率の高い導電層  
 108 リチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素の合金  
 200 集電部  
 201 リチウムと合金を作る金属元素を含有する部材からなる層  
 202 負極  
 203 正極  
 204 電解質（電解液）  
 205 セパレータ  
 206 負極端子  
 207 正極端子  
 208 電池ケース  
 300 負極集電体

301 負極活物質（又は負極）  
 303 正極活物質（又は正極）  
 305 負極端子  
 306 正極缶  
 307 電解質とセパレータ  
 310 絶縁パッキング  
 400 負極集電体  
 401 負極活物質（又は負極）  
 403 正極活物質（又は正極）  
 404 正極集電体  
 405 負極端子  
 406 正極缶  
 407 電解質とセパレータ  
 410 絶縁パッキング  
 411 絶縁板

【図1】

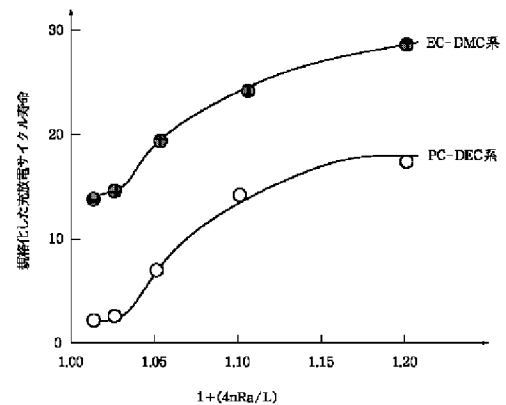
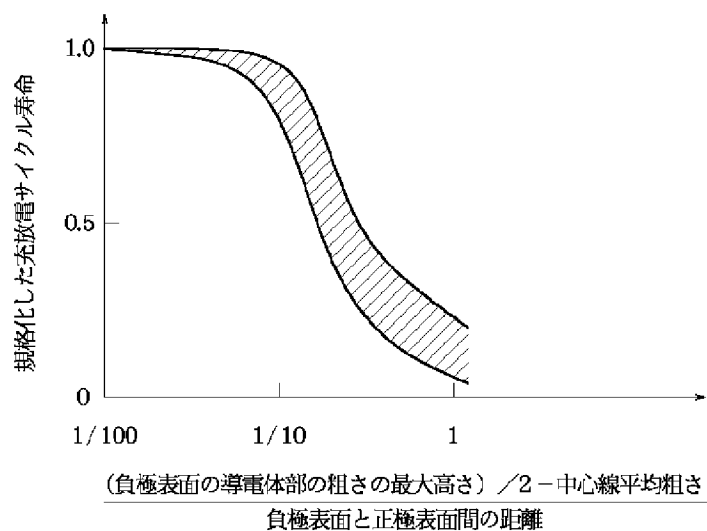
【図4】

【図5】

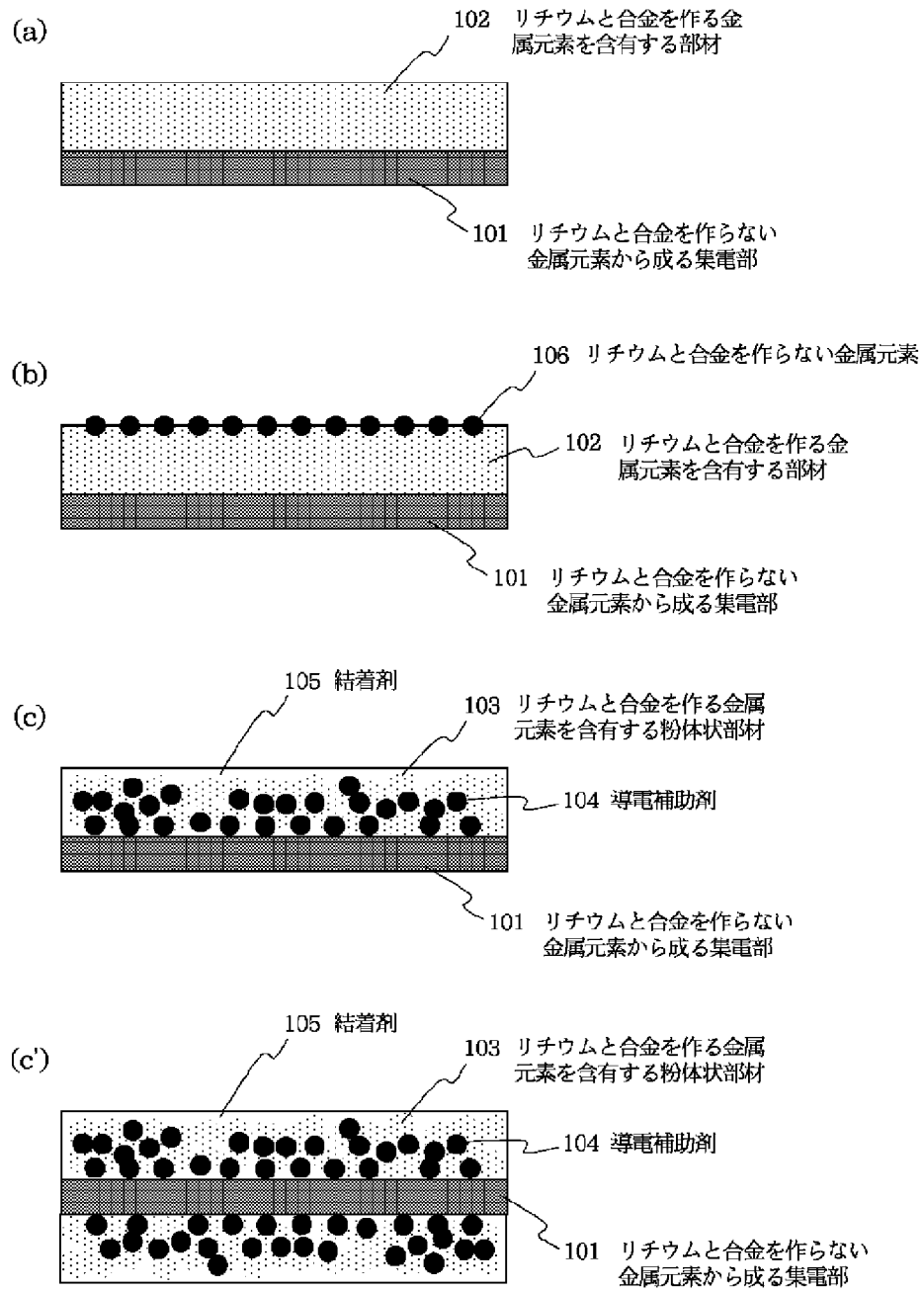


【図7】

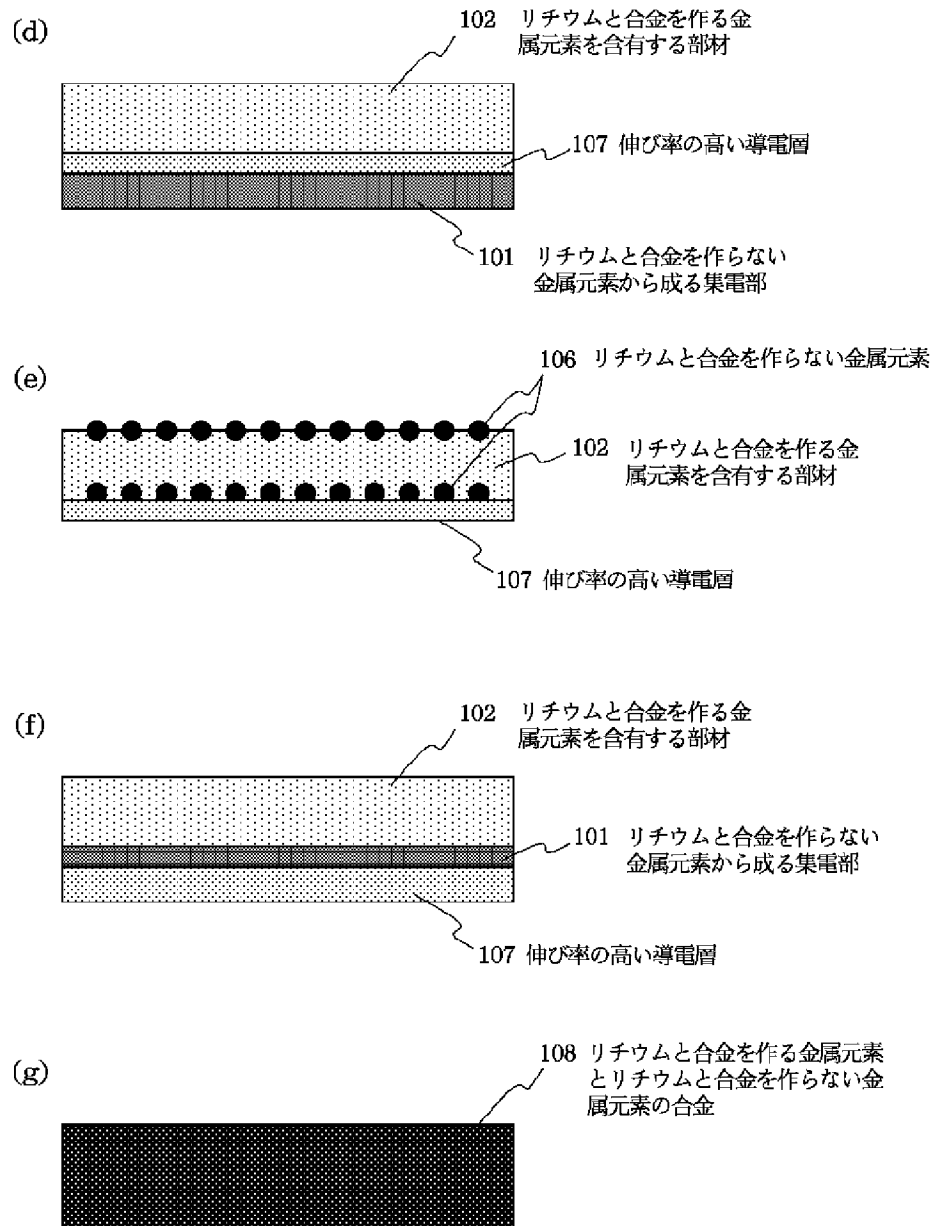
【図8】



【図2】

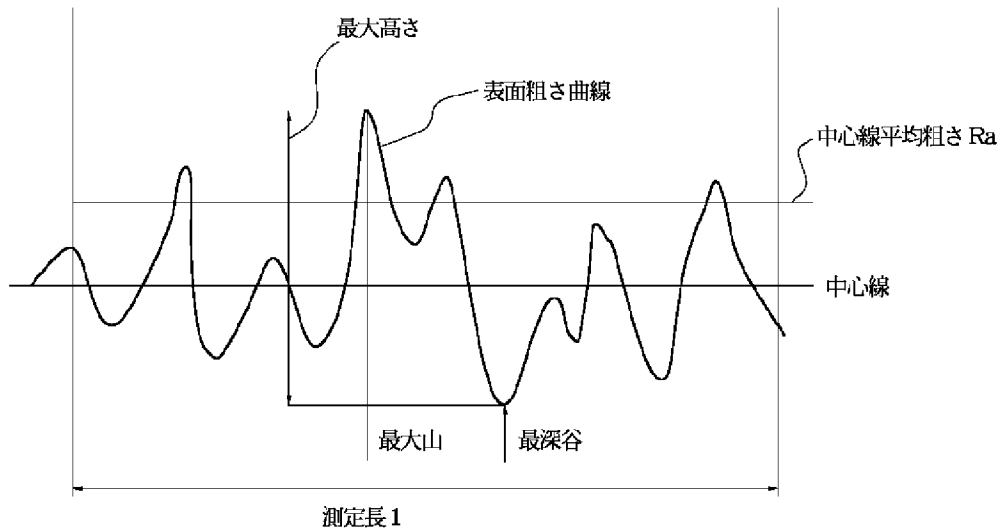


【図3】





【図6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年8月30日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項3】 前記負極が粉体状のリチウムと合金を作る金属元素を含有する部材を、結着剤で、リチウムと合金を作らない金属の集電部材に結着させていることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項18

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項18】 前記負極が粉体状のリチウムと合金を作る金属元素を含有する部材を、結着剤で、リチウムと合金を作らない金属の集電部材に結着させていることを特徴とする請求項16又は17に記載の電池用電極。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0086】 電解質は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ などの酸、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) とルイス酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BPh}_4^-$  ( $\text{Ph}$ : フェニル基)) から成る塩、およびこれらの混

合塩を用いることができる。上記支持電解質のほかには、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、などの陽イオンとルイス酸イオンとの塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0123】 まず、負極の作製を以下の手順で行った。250メッシュの40%～60%のニッケル-アルミニウム合金粉：結着剤のメチルセルロースを90：10の重量比で混合し、キシレンを添加してペースト状にしコーターで35ミクロン厚のニッケルのエキスパンドメタル箔に塗布し、ロールプレス機で塗布厚を均一に調整して、100℃で乾燥した。ついで、700℃の減圧下で焼結させた。次に、5wt%の水酸化カリウム水溶液に5分間浸漬して表面をエッチング処理して、50ミクロン厚の負極を作製した。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0125】 (実施例8) 構造と組立が簡単な図4に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正内容】

【0126】まず、負極の作製を以下の手順で行った。  
300メッシュの50%－50%のリチウム－アルミニウム合金粉：150メッシュのマグネシウム粉：結着剤のアセチルセルロースを45：45：10の重量比で混合し、キシレンを添加してペースト状にしコーターで35ミクロン厚のニッケルのエキスパンドメタル箔に塗布し、ロールプレス機で塗布厚を均一に調整して、100℃で乾燥した。ついで、700℃の減圧下で焼結させた。次に、5wt%の水酸化カリウム水溶液に5分間浸漬して表面をエッチング処理して、60ミクロン厚の負極を作製した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0127

【補正方法】変更

【補正内容】

【0127】以下は実施例1と同様にして、電池を組み立てた。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0128

【補正方法】変更

【補正内容】

【0128】（実施例9）構造と組立が簡単な図4に示した概略断面構造のリチウム二次電池を作製した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0129

【補正方法】変更

【補正内容】

【0129】まず、日本油脂製のテトラフルオロエチレンとビニルエーテルとの共重合体（商品名スーパーコナックF）のキシレン溶液とホウフッ化リチウムのジメチルカーボネート溶液を混合し、表面被覆用の溶液を調製した。尚、ホウフッ化リチウムは混合した溶液全体に対して1wt%混合した。次に、実施例4と同様な操作で作製した負極の正極と対向する表面に、スピナーで先に調製した表面被覆用の溶液を塗布し、減圧下170℃で乾燥硬化し、さらに紫外線を照射して、膜厚100ナノ

メートル程のリチウムイオン透過性膜を表面被覆した負極を作製した。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0131

【補正方法】変更

【補正内容】

【0131】なお、上記実施例1から9の正極活物質には負極の性能を評価する為にリチウム－マンガン酸化物一種類を使用した。これに限定されるものでなく、リチウム－ニッケル酸化物、リチウム－コバルト酸化物、など各種の正極活物質も採用できる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0132

【補正方法】変更

【補正内容】

【0132】また、電解液に関しても、実施例1から9まで同じものを使用した。本発明はこれに限定されるものでない。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0133

【補正方法】変更

【補正内容】

【0133】（比較例1）実施例1の負極に替えて30ミクロン厚のアルミニウム箔を用いて、実施例同様に図4に示した概略断面構造の電池を実施例1と同様な手順で作製した。なお、正極と対向する負極表面の触針法で計測した表面粗さは、中心線平均粗さで0.15ミクロン以下、最大高さで0.7ミクロン以下であった。このとき測定長80ミクロンに対して、荒れの山の数6であった。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正内容】

【0134】（比較例2）実施例1の負極に替えて日本蓄電器工業製の表面をエッチング処理した100ミクロン厚のアルミニウム箔を用いて、実施例同様に図4に示した概略断面構造の電池を実施例1と同様な手順で作製した。

---

フロントページの続き

(72)発明者 浅尾 昌也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内